

(1)

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**
 ⑯ **DE 3428252 A1**

⑯ Aktenzeichen: P 34 28 252.1
 ⑯ Anmeldetag: 31. 7. 84
 ⑯ Offenlegungstag: 21. 2. 85

⑯ Int. Cl. 3:
C04B 35/48

C 04 B 35/64
 C 04 B 35/68
 B 22 D 41/08

DE 3428252 A1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

11.08.83 JP P147076-83

⑯ Anmelder:

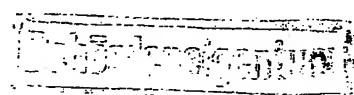
Toshiba Ceramics Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Klunker, H.,
 Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Schmitt-Nilson, G., Dipl.-Ing.
 Dr.-Ing.; Hirsch, P., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000
 München

⑯ Erfinder:

Sugie, Masuo, Tokoname, Aichi, JP; Kurihara, Koji,
 Nishiokitama, Yamagata, JP; Aiba, Yoshiro, Anjo,
 Aichi, JP; Maeda, Toshiaki, Nishiokitama, Yamagata,
 JP



Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Körpers und das dabei erhaltene Produkt

Ein feuerfester Zirkoniumdioxid-Formkörper mit einer hohen mechanischen Festigkeit, der aus mindestens teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid besteht und eine vorgegebene Gestalt hat, kann hergestellt werden nach einem Verfahren, das die folgenden Stufen umfaßt:

Formen der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pulver aus feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem monoklinen System angehören, und feinen Stabilisator-Teilchen, die aus mindestens einer Substanz bestehen, die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen besteht aus MgO, CaO und Y₂O₃, und

Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise geformten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen, daß die Zirkoniumdioxid-Teilchen sintern und gleichzeitig das Zirkoniumdioxid stabilisiert wird.

*Process for manufacturing
 a ZrO₂ refractory body
 during which the body
 is first impregnated.*

31.07.89
K 21 756K/3

TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.
26-2 Nishi-Shinjuku 1-chome,
Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

10 Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Körpers und das dabei erhaltene Produkt

15

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers, der aus mindestens teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid besteht und eine vorgegebene Gestalt hat, gekennzeichnet durch die folgenden Stufen:
Formen der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pulver aus feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem monoklinen System angehören, und feinen Stabilisator-Teilchen, die bestehen aus mindestens einer Substanz, die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen besteht aus MgO, CaO und Y_2O_3 ; und
Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise geformten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen, daß eine Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen und gleichzeitig eine Stabilisierung des Zirkoniumdioxids bewirkt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Brennen bei einer Temperatur von 1600 bis 1850°C durch-

1 geführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Brenntemperatur 1700 bis 1850°C beträgt.

5

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Zirkoniumdioxid-Teilchen ausreichend klein sind,
so daß sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieboff-
nung 44 µm) passieren.

10

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die durchschnittliche Größe der Zirkoniumdioxid-Teil-
chen 0,5 bis 5 µm beträgt.

15

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die Stabilisatorteilchen genügend klein sind, so daß
sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieboffnung
44 µm) passieren.

20

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischen der feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen mit
den feinen Teilchen des Stabilisators in einer Menge von
nicht weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
von Zirkoniumdioxid- und Stabilisatorteilchen, erfolgt zur
25 Herstellung des gemischten Pulvers.

30

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischen der feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen mit
den feinen Stabilisator-Teilchen in einer Menge von nicht
mehr als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zirko-
niumdioxid- und Stabilisatorteilchen, erfolgt.

35

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischen außerdem umfaßt die Zugabe eines Bindemitt-
tels zu den feinen Zirkoniumdioxid- und Stabilisatorteil-
chen und das Granulieren der durch das Bindemittel gebun-
denen Mischung aus den feinen Zirkoniumdioxid- und Stabili-
sator-Teilchen.

1 10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß das Mischen außerdem umfaßt das Mahlen der Zirkoniumdi-
oxid- und Stabilisatorteilchen zu feinen Teilchen beim
Mischen der Zirkoniumdioxid-Teilchen mit den Stabilisator-
5 Teilchen.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Zirkoniumdioxid-Teilchen Baddeleyit-Teilchen ent-
halten oder darstellen.

10

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Zirkoniumdioxid durch Zersetzen und Raffinieren von
Zirkon erhalten wird.

15 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator im wesentlichen aus MgO besteht.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator im wesentlichen aus CaO besteht.

20

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß der Stabilisator im wesentlichen aus Y_2O_3 besteht.

16. Feuerfester Formkörper aus mindestens teilweise sta-
25 bilisiertem Zirkoniumdioxid mit einer vorgegebenen Ge-
stalt, dadurch gekennzeichnet, daß er nach einem Verfah-
ren hergestellt ist, das die folgenden Stufen umfaßt:
Formen der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pul-
ver aus feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem
30 monoklinen System angehören, und feinen Stabilisator-
Teilchen, die aus mindestens einer Substanz bestehen, die
ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen
besteht aus MgO, CaO und Y_2O_3 ; und
Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise ge-
35 formten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen,
daß eine Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen und
eine gleichzeitige Stabilisierung des Zirkoniumdioxids
bewirkt werden.

1

B e s c h r e i b u n g

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Körpers und das dabei erhaltenen Produkt.

Zirkoniumdioxid ist bekannt als ein spezifisches oder einzigartiges feuerfestes (schwerschmelzbares) Material, dessen Wärmeausdehnung und -kontraktion irreversibel sind und es ist auch bekannt, daß die Zugabe eines Stabilisators, wie MgO, CaO oder Y₂O₃, zu Zirkoniumdioxid dazu dient, das Zirkoniumdioxid zu stabilisieren.

15

Die im Handel erhältlichen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit einer vorgegebenen Gestalt werden im allgemeinen hergestellt, indem man den Stabilisator Zirkoniumdioxid in einem vorher festgelegten Verhältnis zusetzt, diese Mischung elektrisch aufschmilzt und dann erstarren läßt zur Herstellung von sogenanntem elektrogeschmolzenem Zirkoniumdioxid, dieses elektrogeschmolzene Zirkoniumdioxid zu feinen Teilchen pulverisiert, aus den feinen Teilchen des elektrogeschmolzenen Zirkoniumdioxids die vorgegebene Gestalt formt und das auf diese Weise elektrogeschmolzene und geformte teilchenförmige Zirkoniumdioxid brennt.

Der unter Anwendung dieses konventionellen Verfahrens hergestellte feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper ist jedoch verhältnismäßig hochporös mit einer scheinbaren Porosität in der Größenordnung von 17 bis 20 % und er weist auch unbefriedigende mechanische und physikalische Eigenschaften, beispielsweise eine unbefriedigende Biegefestigkeit, auf. Darüber hinaus ist einsolcher feuerfester Zirkoniumdioxid-Formkörper nicht hochbeständig gegen Abplatzen (Ablösung). Deshalb werden die konventionellen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Materialien kaum für bestimmte Verwendungszwecke,

1 wie z.B. als stationäre Platte und als Schieber-Platte eines Schieber-Systems für eine Gießpfanne oder einen anderen ähnlichen Behälter, wie z.B. einen Tundish, wo eine hohe Beständigkeit gegen Abplatzen (Ablösung) erforderlich ist, eingesetzt.
5

Außerdem hat der konventionelle feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper den Nachteil, daß die Teilchen um seine Oberfläche herum zum Abplatzen (Ablösen) neigen oder beim 10 Polieren der Oberfläche von der Oberfläche entfernt werden aufgrund seiner geringen Festigkeit, was zu einer Beeinträchtigung (Verschlechterung) der Oberflächenglättung führt.

Ein anderes konventionelles Verfahren zur Herstellung 15 eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers mit einer vorgegebenen Gestalt umfaßt die Bildung der vorgegebenen Gestalt aus einem Pulver aus sogenanntem "gebranntem Zirkoniumdioxid" und das Brennen oder Sintern des Pulvers bei einer Temperatur von etwa 1650°C. Das im Handel erhältliche Pulver aus dem gebrannten Zirkoniumdioxid besteht aus stabilisierten Zirkoniumdioxid-Teilchen, die hergestellt wurden durch Mischen von Zirkoniumdioxid-Teilchen mit einer Teilchengröße von etwa 0,5 bis 5 µm mit Stabilisator-Teilchen einer Größe von 0,5 bis 10 µm, Brennen dieser 25 Mischung bei einer Temperatur von etwa 1650°C unter Bildung eines stabilisierten Zirkoniumdioxids, und Pulverisieren des stabilisierten Zirkoniumdioxids zur Herstellung von feinen Teilchen aus dem gebrannten Zirkoniumdioxid.

30 Der bei diesem konventionellen Verfahren erhaltene feuerfeste Zirkoniumdioxid-Körper ist jedoch ebenfalls relativ porös, hat ein niedriges spezifisches Schüttgewicht und ein niedriges scheinbares spezifisches Gewicht und ist in bezug auf seine Festigkeit, wie z.B. die Druckfestigkeit 35 und Biegefestigkeit, unzureichend oder unbefriedigend für die Verwendung beispielsweise als stationäre oder Schieber-Platte des Schieber-Systems zum Steuern bzw. Kontrollieren der Fließrate von geschmolzenem Stahl.

1 Es wurde nun versucht, feuerfeste Zirkoniumdioxid-Materialien, die im wesentlichen eine hohe Korrosionsbeständigkeit haben, für die Herstellung eines feuerfesten Formkörpers, wie z.B. eine stationäre oder Schieber-Platte des Schieber-Systems, die eine hohe Korrosionsbeständigkeit und eine hohe mechanische Festigkeit aufweisen soll, zu verwenden durch Eliminieren oder Vermindern der Mängel der konventionellen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Materialien, wie z.B. ihrer unbefriedigenden mechanischen Festigkeit.

5

10 Darauf beruht die vorliegende Erfindung.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers zu schaffen, der nicht nur eine hohe Korrosionsbeständigkeit, sondern auch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe Biegefestigkeit, aufweist, sowie auch einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit einer hohen mechanischen Festigkeit und dgl. bereitzustellen, der nach diesem Verfahren erhalten werden kann.

15

20 Das obengenannte Ziel kann erfindungsgemäß erreicht werden durch ein Verfahren zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers aus mindestens teilweise stabilisiertem Zirkoniumdioxid, der eine vorgegebene Gestalt hat, das die folgenden Stufen umfaßt:

25 Formung der vorgegebenen Gestalt aus einem gemischten Pulver von feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen, die einem monoklinen System angehören, und feinen Stabilisator-Teilchen, die mindestens aus einer Substanz bestehen, die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen besteht aus

MgO, CaO und Y_2O_3 , und

30 Brennen des gemischten Pulvers mit der auf diese Weise geformten vorgegebenen Gestalt unter solchen Bedingungen, daß eine Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen und eine 35 gleichzeitige Stabilisierung des Zirkoniumdioxids bewirkt werden.

1 Durch Verwendung des gemischten Pulvers aus den feinen Zirkoniumdioxid-Teilchen des monoklinen Systems und den feinen Stabilisator-Teilchen ist es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, einen feuerfesten Formkörper aus
5 Zirkoniumdioxid mit einem verhältnismäßig hohen Grad der Stabilisierung nach dem Brennen des gemischten Pulvers herzustellen. Weil die Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen und die Stabilisierung des Zirkoniumdioxids beim Brennen gleichzeitig bewirkt werden, indem man das vorgeformte
10 gemischte Pulver aus den Zirkoniumdioxid-Teilchen des monoklinen Systems und den Stabilisator-Teilchen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren brennt, wird insbesondere die Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen gefördert und es ist möglich, einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit
15 der vorgegebenen Gestalt zu erhalten, der dichter und mechanisch fester ist als ein solcher, wie er nach den konventionellen Verfahren erhalten wird, bei denen die Stabilisierung und die Sinterung getrennt durchgeführt werden, d.h. bei denen die Sinterung nach der Stabilisierung des Zirkonium-
20 dioxids durchgeführt wird.

Der feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper, wie er gemäß bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten wird, weist eine höhere Druckfestigkeit und
25 Biegefestigkeit sowie auch eine verbesserte Beständigkeit gegen Abplatzen (Ablösung) und Reißen auf als feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper, wie sie nach konventionellen Verfahren erhalten werden.

30 Um diese Effekte zu maximieren, haben sowohl die Zirkoniumdioxid-Teilchen als auch die Stabilisator-Teilchen vorzugsweise eine geringe Größe, weil die Geschwindigkeit der Stabilisierungsreaktion und der Grad der Sinterung niedrig werden, wenn die Teilchen zu groß sind. Es ist daher bevorzugt, daß sowohl die Zirkoniumdioxid-Teilchen als auch die Stabilisator-Teilchen eine derart geringe Größe aufweisen, daß sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieböffnung 44 µm) passieren. Vorzugsweise liegt die durch-

1 schnittliche Größe der Zirkoniumdioxid-Teilchen in der Größenordnung von 0,5 bis 5 μm . Wenn die durchschnittliche Größe der Zirkoniumdioxid-Teilchen weniger als 0,5 μm beträgt, beträgt die Kontraktion oder Schrumpfung der feuerfesten Materialien beim Brennen mehr als 10 %. Es wird daher schwierig, die vorgegebene Gestalt des feuerfesten Formkörpers zu erzielen. Darüber hinaus besteht die Gefahr, daß der gebildete feuerfeste Körper weniger beständig wird gegen Abplatzen und Ablösung wegen der übermäßig niedrigen scheinbaren Porosität von weniger als 10 % in dem gebildeten feuerfesten Formkörper.

Das Zirkoniumdioxid des monoklinen Systems kann beispielsweise natürlicher oder in der Natur vorkommender Baddeleyit oder ein Zirkoniumdioxid eines solchen Typs sein, wie er durch Zersetzung und Raffinierung von Zirkon erhalten wird.

Der Mengenanteil der Stabilisator-Teilchen in dem gemischten Pulver aus Zirkoniumdioxid und Stabilisator sollte vorzugsweise innerhalb eines begrenzten Bereiches liegen. Wenn der Mengenanteil des Stabilisators zu niedrig ist, besteht die Gefahr, daß das Zirkoniumdioxid in dem feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper, wie er nach dem Brennen erhalten wird, nicht in dem gewünschten Grade stabilisiert ist, was dazu führt, daß die Gefahr besteht, daß der gebildete feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper reißt durch eine abnorme Ausdehnung desselben beim Kristallphasenübergang des Zirkoniumdioxids und daß die Biegefestigkeit des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers abnehmen kann.

Wenn andererseits der Mengenanteil des Stabilisators zu hoch ist, besteht die Gefahr, daß der gebildete feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper weniger beständig ist gegen Korrosion durch den geschmolzenen Stahl und/oder die Schlacke.

Aus den vorstehend angegebenen Gründen wird der Mengenanteil der Stabilisator-Teilchen in den gemischten Teilchen

1 aus Zirkoniumdioxid und Stabilisator vorzugsweise so gewählt, daß er innerhalb eines Bereiches von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der gemischten Teilchen aus Zirkoniumdioxid und Stabilisator, liegt. Wenn der Mengenanteil mehr als 6 Gew.-% beträgt, weist der gebildete feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf und seine Beständigkeit gegen Abplatzen bzw. Reißen ist geringer.

10 Vorzugsweise wird den Teilchen nach oder gleichzeitig mit dem Mischen der Teilchen aus Zirkoniumdioxid und Stabilisator ein Bindemittel zugesetzt. Bei dem Bindemittel kann es sich um ein organisches Bindemittel, wie z.B. CMC (Carboxymethylcellulose oder ein Natriumderivat davon), PVA (Polyvinylalkohol) und Abfallpulpenliquor, oder ein anorganisches Bindemittel, wie z.B. Wasser, handeln. Die Mischung aus den Teilchen aus Zirkoniumdioxid und Stabilisator, die durch das Bindemittel gebunden ist, wird dann granuliert.

20 Das Brennen des gemischten Pulvers aus Zirkoniumdioxid und Stabilisator, das mittels des Bindemittels granuliert worden ist, wird durchgeführt, nachdem das granulierte gemischte Pulver zu der vorher festgelegten oder gewünschten Gestalt für die Verwendung als feuerfester Formkörper mittels einer geeigneten Formgebungsapparatur, falls erforderlich, geformt worden ist. Das Brennen wird vorzugsweise in einer oxidierenden Atmosphäre, beispielsweise in Luft, bei einer Temperatur innerhalb des Bereiches von 1600 bis 25 1850°C, vorzugsweise innerhalb des Bereiches von 1700 bis 1850°C, durchgeführt, so daß sowohl die Reaktion zur Stabilisierung des Zirkoniumdioxids als auch die Sinterung der Zirkoniumdioxid-Teilchen gleichzeitig und parallel zueinander ablaufen. Die Brenntemperatur kann gewählt werden in Abhängigkeit von den Teilchengrößen des verwendeten pulverisierten Zirkoniumdioxids und des verwendeten pulverisierten Stabilisators, wenn jedoch die Brenntemperatur zu niedrig ist, besteht im allgemeinen die Gefahr, daß sowohl

1 die Stabilisierungsreaktion als auch die Sinterung nicht
in der gewünschten Rate und/oder nicht bis zu dem gewünsch-
ten Grad ablaufen, während dann, wenn die Brenntemperatur zu
hoch ist, die Gefahr besteht, daß die Vorform des granulier-
ten gemischten Pulvers übermäßig stark kontrahieren oder
5 schrumpfen kann beim Brennen des resultierenden feuerfesten
Formkörpers, was nicht nur zu Schwierigkeiten bei der Er-
zielung der vorgegebenen Gestalt oder Größe des feuerfesten
Zirkoniumdioxid-Formkörpers, sondern auch zu einer über-
mäßigen niedrigen oder geringen Porosität des feuerfesten
10 Zirkoniumdioxid-Formkörpers mit einer geringeren Beständig-
keit gegen Abplatzen bzw. Ablösen, führt.

Wenn die durchschnittliche Größe der Zirkoniumdioxid-Teil-
chen 0,5 bis 5 μm beträgt und die Brenntemperatur 1600
15 bis 1850°C beträgt, beträgt die Brenndauer vorzugsweise
etwa 5 bis etwa 10 h.

Wie vorstehend beschrieben, kann ein feuerfester Zirkonium-
dioxid-Formkörper, der aus mindestens teilweise stabilisier-
tem Zirkoniumdioxid besteht und eine vorgegebene Gestalt
hat, gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung
nach einem Verfahren hergestellt werden, das die folgenden
Stufen umfaßt:

25 Granulieren einer Mischung von Teilchen von Zirkonium-
dioxid, die einem monoklinen System angehören, mit Teilchen
des Stabilisators in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen
auf das Gesamtgewicht der Zirkoniumdioxid-Teilchen und der
Stabilisator-Teilchen, unter Verwendung eines Bindemittels,
30 wobei der Stabilisator besteht aus mindestens einer Substanz,
die ausgewählt wird aus einer Gruppe, die im wesentlichen
besteht aus MgO, CaO und Y_2O_3 , wobei die Zirkoniumdioxid-
Teilchen und die Stabilisator-Teilchen genügend klein sind,
so daß sie ein Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieb-
35 Öffnung 44 μm) passieren können und die durchschnittliche
Teilchengröße der Zirkoniumdioxid-Teilchen 0,5 bis 5 μm
beträgt;
das Formen der vorgegebenen Gestalt aus der granulierten

1 Mischung; und

das Brennen der granulierten Mischung mit der so geformten vorgegebenen Gestalt bei einer Temperatur von 1700 bis 1850°C, um ein Sintern der Zirkoniumdioxid-Teilchen und 5 eine gleichzeitige Stabilisierung des Zirkoniumdioxids zu bewirken.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen, aus denen die obengenannten und 10 weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung klarer werden, näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 ein Diagramm, das die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur (R.T.) und bei 1400°C verschiedener Proben eines unter Anwendung bevorzugter Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers bei Änderung des Mengenanteils des Stabilisators MgO oder CaO, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus dem Zirkoniumdioxid und dem 15 Stabilisator, von 1 bis 6 Gew.-% zeigt; und 20

Fig. 2(a) bis (d) Erläuterungen der Ergebnisse des Abschrecktests.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

30 Beispiel und Vergleichsbeispiel

Mischungen aus Baddeleyit-Pulver oder -Teilchen und Meerwasser-Magnesiumoxid-Pulver oder -Teilchen wurden hergestellt durch Mischen der Baddeleyit-Teilchen mit einer 35 Teilchengröße, die klein genug war, so daß sie das Tyler-Standardsieb mit 325 Maschen (Sieboffnung 44 µm) passierten, mit den Meerwasser-Magnesiumoxid-Teilchen mit einer Teilchengröße, die klein genug war, so daß sie das Tyler-Stan-

1 dardsieb mit 325 Maschen (Sieboffnung 44 µm) passierten, wobei letztere in Mengen von jeweils 1, 2, 3, 4, 5 und 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung aus dem Baddeleyite und dem Meerwasser-Magnesiumoxid, zugemischt wurden und diese Mischungen der Teilchen wurden weiter gemahlen bis auf eine durchschnittliche Teilchengröße von 4 µm zur Herstellung von sechs Typen einer Pulvermischung (Proben Nr. 1 bis 6). Nachdem jeder der sechs Typen von gemahlenen Mischungen durch Zugabe von 7 Gew.-% (bezogen auf 10 das Gewicht der Mischung des Baddeleyit-Pulvers und des Meerwasser-Magnesiumoxid-Pulvers) PVA (Polyvinylalkohol) zu jeder der gemahlenen Mischungen granuliert worden war, wurde jeder der sechs Typen von granulierten Mischungen unter einem Druck von 1000 kgf/cm² zu einem quadratischen 15 Pfosten als Vorform geformt. Die sechs Typen von Vorformen wurden an der Luft bei 1750°C 5 h lang gebrannt, wobei man sechs Typen von feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpern in Form eines quadratischen Pfostens erhielt.

20 Eine Vergleichsprobe (Probe Nr. 7) wurde wie folgt hergestellt:

Zuerst wurde eine Mischung aus den Baddeleyit-Teilchen und den Magnesiumoxid-Teilchen hergestellt durch Zumischen der Magnesiumoxid-Teilchen in einer Menge von 3 Gew.-%, bezogen 25 auf das Gewicht der Mischung aus den Baddeleyit-Teilchen und den Stabilisator-Teilchen, und diese Mischung wurde elektrisch geschmolzen und stabilisiert, wobei man einen elektrisch geschmolzenen Zirkoniumdioxid-Block erhielt. Der elektrisch geschmolzene Zirkoniumdioxid-Block wurde 30 dann pulverisiert und gemahlen zu einem elektrisch geschmolzenen Zirkoniumdioxid-Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 4 µm. Dieses elektrisch geschmolzene Zirkoniumdioxid-Pulver wurde unter Verwendung des PVA granuliert, das granulierte Zirkoniumdioxid wurde 35 zu einem quadratischen Pfosten geformt und dann unter den gleichen Bedingungen wie die Proben 1 bis 6 gebrannt, wobei man einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörper erhielt.

1 Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der sechs Typen von feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpern (Beispiel 1: Proben Nr. 1 bis 6), die unter Anwendung der bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen
5 Verfahrens erhalten wurden, und des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörpers (Vergleichsbeispiel) sind in der folgenden Tabelle I und in der Fig. 1 angegeben.

Wie aus der Tabelle I und der Fig. 1 hervorgeht, ist die
10 Biegefestigkeit der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der Proben 1 bis 6 mehr als doppelt so hoch wie diejenige des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörpers (Vergleichsbeispiel) bei Raumtemperatur und bei 1400°C, d.h. mit anderen Worten innerhalb des Temperaturbereiches
15 von Raumtemperatur bis zu etwa 1400°C.

Die Testergebnisse in bezug auf die Biegefestigkeit der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der Proben 1 bis 6 zeigen auch, daß durch einen zu hohen oder einen zu
20 niedrigen Mengenanteil an MgO die Biegefestigkeit des gebildeten feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers abnimmt.

1

Tabelle I

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers
in Abhängigkeit von dem MgO-Mengenanteil im Vergleich zu
dem Vergleichsbeispiel

5

Probe Nr.	Beispiel						Vergl.- Beisp.
	1	2	3	4	5	6	
MgO (Gew.-%)	1	2	3	4	5	6	3
spez. Schüttgewicht	5.30	4.99	4.53	4.59	4.64	4.63	4.63
scheinbares spez. Gewicht	5.52	5.58	5.59	5.58	5.48	5.49	
scheinbare Porosität (%)	3.8	10.4	19.0	17.7	15.3	15.7	16.9
Biegefestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm ²)	422	756	970	1605	1255	1150	210
bei 1 400°C	181	259	268	260	121	112	52
dynamischer Elastizitätsmodul (10 ⁶ kg/cm ²)	0.90	1.18	1.09	1.21	1.30	1.32	0.39
Druckfestigkeit (kgf/cm ²)	1650	2680	3460	3600	3110	2760	850
Koeffizient der Wärmeschockbeständigkeit R	84	118	142	120	103	98	77

25

Nach der vorstehenden Tabelle I ist der dynamische Elastizitätsmodul der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der Proben 1 bis 6 beträchtlich höher als derjenige des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörpers (Probe 7), was nahelegt, daß die feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der Proben 1 bis 6 eine höhere Festigkeit und eine höhere Beständigkeit gegen Abplatzen (Reißen) aufweisen als der feuerfeste Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörper.

Aus der Tabelle I geht auch hervor, daß die Proben 3 und 4 eine viel höhere Druckfestigkeit und Biegefestigkeit sowohl bei niedrigen Temperaturen als auch bei hohen Temperaturen aufweisen als der feuerfeste Zirkoniumdioxid-Ver-

1 gleichs-Formkörper und daß sie auch eine mittlere Beständigkeit gegen Abplatzen (Reißen) aufweisen, weil die scheinbare Porosität der Proben 3 und 4 in dem Bereich von 17,7 bis 19,0 % liegt.

5

Wie aus der Tabelle I ferner hervorgeht, ist der thermische Schockbeständigkeitskoeffizient R der MgO als Stabilisator enthaltenden feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper maximal, wenn der Mengenanteil von MgO etwa 3 Gew.-% beträgt, und 10 der Koeffizient R ist auch beträchtlich höher als derjenige des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörpers (Probe 7), wenn der MgO-Mengenanteil in dem Bereich von 2 bis 6 Gew.-% liegt, was anzeigt, daß die MgO als Stabilisator enthaltenden feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper 15 dem feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörper in bezug auf die Beständigkeit gegen Abplatzen (Reißen), insbesondere in bezug auf die thermische Beständigkeit gegen Abplatzen (Reißen) überlegen sind, wobei der thermische Schockbeständigkeitskoeffizient R durch die folgende Gleichung definiert ist:

$$R = \frac{S(1 - \gamma)}{E\alpha}$$

worin bedeuten:

S die vom Biegen des feuerfesten Zirkoniumdioxid-
25 Formkörpers abgeleitete Bruchfestigkeit,
E der Young'sche Modul des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Bruchkörpers,
γ das Poisson-Verhältnis des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers und
30 α der lineare Ausdehnungskoeffizient des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers.

Die Verbesserung der Temperaturwechsel-Beständigkeit (spalling resistance) des erfindungsgemäß hergestellten feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers konnte bestätigt werden 35 durch einen Abschrecktest (Spalttest), bei dem jedes Teststück zuerst 30 min lang bei 1300°C gehalten und dann durch Werfen des Teststückes in Wasser schnell abgeschreckt

1 wurde. Als Ergebnis des Tests, der mit den feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpern der Proben 2, 3 und 4 und dem feuerfesten Zirkoniumdioxid-Vergleichs-Formkörper durchgeführt wurde, wurde festgestellt, daß, wie aus den Fig. 2b, 2c, 5 2d bzw. 2a ersichtlich ist, keine Rißbildung in dem feuerfesten Formkörper der Probe 3 auftrat, wie in Fig. 2c dargestellt, während in den feuerfesten Formkörpern der Proben 2 und 4 einige Risse auftraten (Fig. 2b bzw. 2d). Im Gegensatz dazu traten in dem feuerfesten Formkörper des Vergleichsbeispiels breite und schwerwiegende Risse auf (Fig. 10 2a).

In einem weiteren Test wurde jeder der plattenförmigen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper der Proben 1 bis 6 15 und des Vergleichsbeispiels (Probe 7) nach einer geeigneten Oberflächenbehandlung derselben auf eine verschiebbare Platte eines Schieber-Systems zum Steuern bzw. Kontrollieren des Austrags von geschmolzenem Stahl aus der Gießpfanne aufgebracht.

20

Als Ergebnis trat ein Abplatz- bzw. Ablösungsphänomen auf der gleitenden Oberfläche des Schiebers des Vergleichsbeispiels auf (es entstanden feine Risse und die Oberfläche löste sich teilweise ab), während kein derartiges Abplatz- 25 bzw. Ablösungsphänomen bei den Platten der Proben 1 bis 6 festgestellt wurde. Diese Ergebnisse zeigen die Überlegenheit der feuerfesten Formkörper der Proben 1 bis 6 gegenüber dem Vergleichsbeispiel auch in bezug auf die Abplatz- bzw. Ablösungsbeständigkeit. Es wurde ferner gefunden, daß 30 die Anzahl der normalen Betriebsoperationen jeder Schieber-Platte aus den Proben 1 bis 6 mehr als doppelt so hoch war wie diejenigen der konventionellen Schieberplatten aus hochfeuerfestem Aluminiumoxid oder feuerfestem Aluminiumoxid-Kohlenstoff-Material.

35

Bei den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung wurde Magnesiumoxid als Stabilisator verwendet, nahezu die gleichen Effekte wurden jedoch erhalten, wenn

31.07.64

-17-

3428252

1 die feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper auf die gleiche Weise erfindungsgemäß hergestellt wurden unter Verwendung von Calciumoxid oder Yttriumoxid anstelle von Magnesiumoxid, wie in Fig. 1 dargestellt und in den folgenden
 5 Tabellen II oder III angegeben.

So ist beispielsweise bei Verwendung von CaO als Stabilisator, wie aus der Fig. 1 ersichtlich, die Biegef Festigkeit der gebildeten feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper bei
 10 Raumtemperatur maximal, wenn der Mengenanteil des Stabilisators etwa 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung von Calciumoxid und Baddeleyit, beträgt wie im Falle der Probe 4.

15

Tabelle II

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers in Abhängigkeit von dem CaO-Mengenanteil

20

Probe Nr.	8	9	10	11	12	13
CaO (Gew.-%)	1	2	3	4	5	6
spez. Schüttgewicht	5.07	4.90	4.50	4.52	4.40	4.19
scheinbares spez. Gewicht	5.57	5.62	5.66	5.78	5.64	5.58
scheinbare Porosität (%)	9.0	12.8	20.5	21.8	22.0	24.0
Biegef Festigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm ²)	519	562	600	1225	812	765

25

30

35

1

Tabelle III

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers
in Abhängigkeit von dem Y_2O_3 -Mengenanteil

5

Probe Nr.	14	15	16	17	18	19
Y_2O_3 (Gew.-%)	1	2	3	4	5	6
spez. Schüttgewicht	5.28	5.02	4.79	4.91	5.11	5.20
scheinbares spez. Gewicht	5.60	5.73	5.82	5.88	5.79	5.88
scheinbare Porosität (%)	12.2	15.2	17.6	18.8	20.6	26.3
Biegefestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm ²)	431	595	639	615	573	515

15

Beispiel 2

20 Die Abhängigkeit der Eigenschaften der feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper von der durchschnittlichen Teilchengröße der Baddeleyit-Teilchen, die gebrannt werden, wurde untersucht (Tabelle IV). Die feuerfesten Formkörper der Proben Nr. 20 und 21 wurden in Form einer Scheibe (mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Höhe von 40 mm) auf die gleiche Weise wie die Probe Nr. 3 in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch die durchschnittliche Teilchengröße des Baddeleyits in der Probe Nr. 20 0,3 μm betrug. Die folgende Tabelle IV zeigt, daß das Ausmaß der Kontraktion oder Schrumpfung der Vorform während des Brennens um so höher ist, je kleiner die Teilchengröße der dem Brennen unterzogenen Baddeleyit-Teilchen ist, obgleich die Druckfestigkeit des gebildeten feuerfesten Formkörpers erhöht wird.

25

30

1

Tabelle IV

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers
in Abhängigkeit von der Teilchengröße

5

10

15

Probe Nr.	20	21
durchschnittliche Größe der Baddeleyit-Teilchen (μm)	0.3	4.0
spez. Schüttgewicht	5.20	4.45
scheinbare Porosität (%)	6.5	20.3
Druckfestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm ²)	3500	1100
Kontraktionsrate (%)	-14.8	-2.5

Beispiel 3

Die Abhängigkeit der Eigenschaften der feuerfesten Zirkoni-
umdioxid-Formkörper von der Brenntemperatur wurde ebenfalls
untersucht (Tabelle V). Die feuerfesten Formkörper der
Proben Nr. 22, 23 und 24, die jeweils 4 Gew.-% MgO-Teilchen,
bezogen auf die Mischung der Baddeleyit-Teilchen und der
MgO-Teilchen enthielten, wurden auf die gleiche Weise wie
der feuerfeste Formkörper der Probe Nr. 4 im Beispiel 1
hergestellt, wobei diesmal jedoch die Brenntemperatur für
die Proben Nr. 22, 23 und 24 jeweils 1600°C, 1730°C und
1850°C betrug. Die folgende Tabelle V zeigt, daß die schein-
bare Porosität des gebildeten feuerfesten Körpers um so
geringer ist, je höher die Brenntemperatur ist, obgleich
die Biegefestigkeit desselben zunimmt.

Tabelle V

Eigenschaften des feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörpers
in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

5

Probe Nr.	22	23	24
Brenntemperatur (°C)	1600	1730	1850
spez. Schüttgewicht	4.19	4.59	5.5
scheinbares spez. Gewicht	5.63	5.58	5.60
scheinbare Porosität (%)	25.6	17.7	8.04
Biegefestigkeit bei Raumtemp. (kgf/cm ²)	765	1605	1530

10

15

Wenn die vorgeformte Mischung aus den feinen Teilchen aus dem Zirkoniumdioxid, die einem monoklinen System angehören, und den feinen Teilchen des Stabilisators wie vorstehend angegeben einer gleichzeitigen Sinterungs- und Stabilisierungsbehandlung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen wird, erhält man einen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Formkörper mit neuartigen Eigenschaften, die in den konventionellen feuerfesten Zirkoniumdioxid-Materialien nicht zu finden sind. Dank der ausgezeichneten mechanischen und physikalischen Eigenschaften, wie z.B. der hohen Biegefestigkeit, der hohen Temperaturwechselbeständigkeit und der hohen Korrosionsbeständigkeit und dgl. kann der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte feuerfeste Zirkoniumdioxid-Formkörper nicht nur als feuerfeste Platte, wie z.B. als Schieberplatte und als stationäre Platte eines Schiebersystems, sondern auch in großem Umfange für andere feuerfeste Formkörper, die unter strengen Bedingungen eingesetzt werden sollen, verwendet werden.

30

31.07.84

- 21 -

Nummer:

34 28 252

Int. Cl. 3:

C 04 B 35/48

Anmeldetag:

31. Juli 1984

Offenlegungstag:

21. Februar 1985

Fig. 1

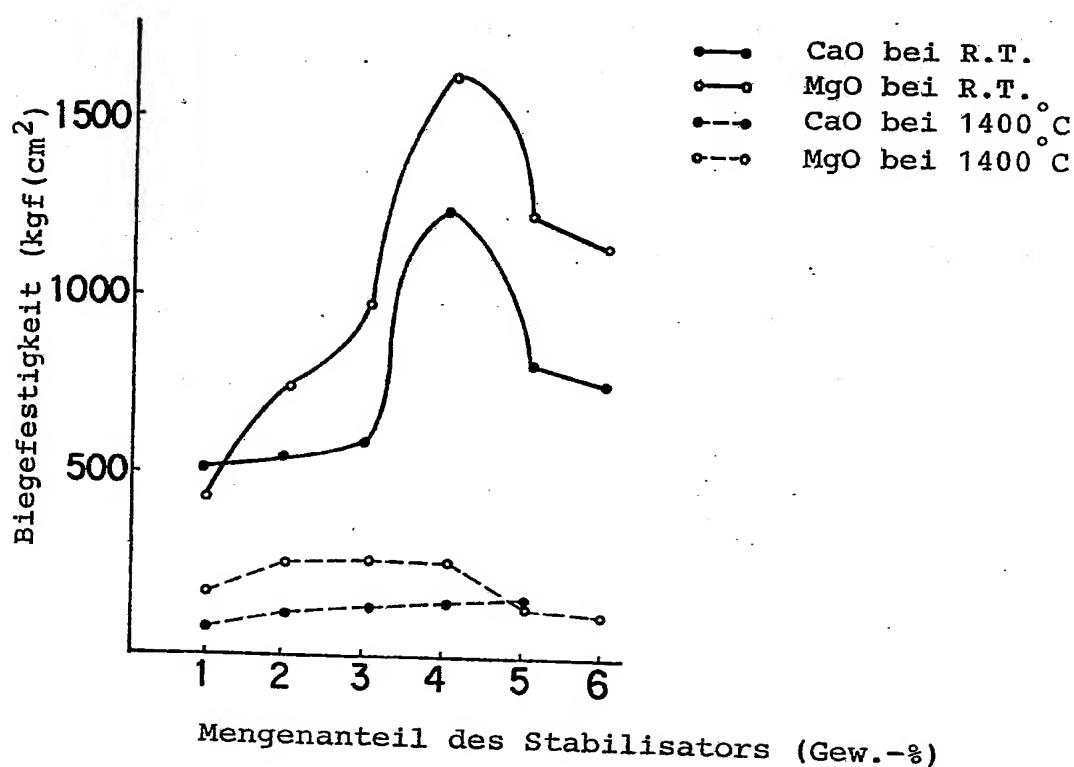


Fig. 2

